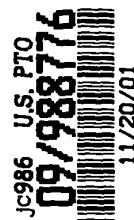


PATENT



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Sadanori KUMAZAWA et al.

Serial Number: Not assigned yet

Examiner: Not assigned yet

Filed: November 20, 2001

Art Unit: Not assigned yet

For: POLYESTER COMPOSITION AND CONNECTOR

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner

for Patents

Washington, D.C. 20231

November 20, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

**Japanese Patent Application No. 2000-356803, filed November 22, 2000**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK

Keiko Tanaka Kubovcik  
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. TOR-035  
The Farragut Building  
Suite 710  
900 17th Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 887-9023  
Fax: (202) 887-9093

KTK/emd

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC986 U.S. PTO  
09/988776  
11/20/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年11月22日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-356803

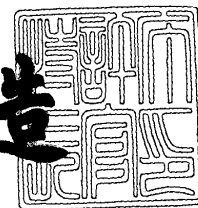
出 願 人  
Applicant(s):

東レ株式会社

2001年 9月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3088677

【書類名】 特許願

【整理番号】 51A27520-A

【提出日】 平成12年11月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/02

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内

    【氏名】 熊澤 貞紀

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内

    【氏名】 大目 裕千

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内

    【氏名】 歌崎 憲一

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内

    【氏名】 熊木 治郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000003159

    【氏名又は名称】 東レ株式会社

    【代表者】 平井 克彦

    【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005186

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル組成物およびコネクター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ポリエステルに (b) グリシジルエステル化合物、(c) グリシジルーテル化合物および (d) 触媒を溶融混練してなることを特徴とするポリエステル組成物。

【請求項 2】 前記 (a) ポリエステル 100 重量部に対して (e) 耐衝撃性改良材 1 ～ 100 重量部を溶融混練してなることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3】 前記 (a) ポリエステル 100 重量部に対して (f) 充填材 1 ～ 100 重量部を溶融混練してなることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項 4】 ポリエステル組成物中のカルボキシル末端基濃度が  $5 \text{ eq/t}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項 5】 前記 (b) グリシジルエステル化合物が分子内にグリシジル基を一つ有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項 6】 前記 (c) グリシジルーテル化合物が分子内にグリシジル基を一つ、または二つ有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項 7】 前記ポリエステルが芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体と 1, 4-ブタンジオールを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリエステル組成物からなるコネクター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐加水分解性に優れ、さらに溶融時のガスの発生や粘度変化が少ないポリエステル組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル、なかでもポリブチレンテレフタレート（以下PBTと称する）は、成形性、耐熱性、機械的性質および耐薬品性などに優れているため、自動車や電気・電子機器のコネクター、リレー、スイッチなどの部品のように各種成形材料として広く用いられている。

【0003】

しかしながら、PBTは耐加水分解性に問題がある。PBTの耐加水分解性はカルボキシル末端基濃度に大きく依存すると考えられており、高温高湿雰囲気などの厳しい環境においても十分に使用可能な耐加水分解性を実現するために、カルボキシル末端基濃度が低いPBTが求められている。

【0004】

これについて各種の方法が検討されている。例えば、特公昭44-27911号公報に記載のようにフェニルグリシジルエーテル化合物を添加する方法、特開昭57-87452号公報に記載のようにモノグリシジルエステル化合物を添加する方法、特開昭58-52344号公報に記載のようにグリシジルエステル化合物およびグリシジルエーテル化合物を添加する方法などが提案されているが、耐加水分解性が不十分であったり、溶融時に増粘するなどの問題が生じた。また、特公昭63-47804号公報、特開平3-287657号公報、特開平5-222279号公報および特公平7-47685号公報などには、エポキシ化合物に加え、さらに触媒となるような添加剤を添加する方法が記載されている。しかしながら、特公昭63-47804号公報および特開平3-287657号公報に記載されているように単にエポキシ化合物と特定の触媒と組み合わせるのみでは、まだ十分な効果を得るには至らず、特開平5-222279号公報および特公平7-47685号公報に記載されているように単一の特定のエポキシ化合物を使用し触媒を添加するのみでは、カルボキシル末端基濃度が減少し耐加水分

解性が向上するものの、その効果は十分でなく、また加工時や使用時にガスが大量に発生したり、成形品を加水分解処理した際にブリードアウトするなどの問題があり、十分に満足できる方法は得られていない。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、耐加水分解性に優れ、さらに溶融時のガスの発生や粘度変化が少ないポリエステル組成物を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明のポリエステル組成物は、（a）ポリエステルに（b）グリシジルエステル化合物、（c）グリシジリエーテル化合物および（d）触媒を溶融混練してなることを特徴とするものであり、これにより耐加水分解性に優れ、さらに溶融時のガスの発生や粘度変化が少ないポリエステル組成物を提供することができる。

【 0 0 0 8 】

なお、本発明のポリエステル組成物は、前記（a）ポリエステル 1 0 0 重量部に対して（e）耐衝撃性改良材 1 ～ 1 0 0 重量部を溶融混練してなること、前記（a）ポリエステル 1 0 0 重量部に対して（f）充填材 1 ～ 1 0 0 重量部を溶融混練してなること、ポリエステル組成物中のカルボキシル末端基濃度が  $5 \text{ eq/t}$  以下であること、前記（b）グリシジルエステル化合物が分子内にグリシジル基を一つ有する化合物であり、前記（c）グリシジリエーテル化合物が分子内にグリシジル基を一つもしくは二つ有する化合物であること、前記ポリエステルがジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体と 1, 4 - ブタンジオールを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体、あるいはこれらの混合物であることが、いずれも好ましい条件である。

【 0 0 0 9 】

さらに、本発明は上記ポリエステル組成物からなるコネクターである。

#### 【0010】

本発明の効果発現については明らかでないが、カルボキシル末端基との反応性などの性質が異なる (b) グリシジルエステル化合物と (c) グリシジルーテル化合物を併用し、さらに (d) 触媒を併用することで、(a) ポリエステルに元々存在するカルボキシル末端基との反応性だけでなく、加水分解により新たに生成するカルボキシル末端基との反応性により、カルボキシル末端基濃度の増加が顕著に抑制されることが考えられる。

#### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0012】

本発明で用いる (a) ポリエステルとはジカルボン酸（あるいは、そのエステル形成性誘導体）とジオール（あるいはそのエステル形成性誘導体）とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体、あるいはこれらの混合物である。

#### 【0013】

上記ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。また、ジオール成分としては炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオールなど、あるいは分子量400~6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1



、3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

#### 【0014】

これらの重合体ないし共重合体の好ましい例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートおよびポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレートなどのほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/セバケート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート/アジペート、ポリエチレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレートなどが挙げられ、これらは1種または2種以上使用することができる。なかでも、ポリエステル組成物の成形性の観点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート/アジペートなどが好ましく、さらに好ましいのはポリブチレンテレフタレートである。

#### 【0015】

なお、使用する(a)ポリエステルは0.5%のオルトクロルフェノール溶液を25℃で測定した固有粘度が0.5~1.5 dl/gの範囲のものが好ましい。

#### 【0016】

本発明において用いられる(b)グリシジルエステル化合物とは、エステル化されたグリシジル基を有する化合物のことであり、その具体例としては、安息香酸グリシジルエステル、p-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサノカルボン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グ

リシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、パーサティック酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレン酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ピ安息香酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、ピロメリット酸テトラグリシジルエステルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上使用することができる。なかでも、溶融粘度安定性の観点から、分子内にグリシジル基を一つ有する化合物、例えば安息香酸グリシジルエステルやパーサティック酸グリシジルエステルなどがより好ましい。

## 【0017】

(b) グリシジルエステル化合物の添加量は、ポリエステル100重量部に対して0.1～3重量部が好ましく、また0.1～2重量部がより好ましく、さらには0.3～1.5重量部が最も好ましい。

## 【0018】

本発明において用いられる(c)グリシジルーエテル化合物とは、エーテル化されたグリシジル基を有する化合物のことであり、その具体例としては、ブチルグリシジルーエテル、ステアリルグリシジルーエテル、アリルグリシジルーエテル、フェニルグリシジルーエテル、*o*-フェニルフェニルグリシジルーエテル、エチレンオキシドラウリルアルコールグリシジルーエテル、エチレンオキシドフェノールグリシジルーエテル、エチレングリコールジグリシジルーエテル、ポリエチレングリコールジグリシジルーエテル、プロピレングリコールジグリシジルーエテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルーエテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルーエテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルーエテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルーエテル、グリセロールトリグ

リシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノール類とエピクロルヒドリンとの縮合反応から得られるビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などが挙げられ、これらは1種または2種以上使用することができる。なかでも、溶融粘度安定性の観点から、分子内にグリシジル基を一つ、または二つ有する化合物、例えばフェニルグリシジルエーテルやビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などがより好ましい。

## 【0019】

(c) グリシジルエーテル化合物の添加量は、ポリエステル100重量部に対して0.1～5重量部が好ましく、また0.5～3重量部がより好ましく、さらには1.0～2.5重量部が最も好ましい。

## 【0020】

本発明において用いられる(d)触媒とは、グリシジル基と(a)ポリエステルのカルボキシル末端基との反応を促進する効果のある化合物であり、その具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ほう素ナトリウム、水素化ほう素リチウム、フェニル化ほう素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、りん酸水素二ナトリウム、りん酸水素二カリウム、りん酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、同二カリウム塩、同二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、同カリウム塩、同リチウム塩、同セシウム塩などのアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウ

ム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどのアルカリ土類金属化合物、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリアミルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエチレンジアミン、ジメチルフェニルアミン、ジメチルベンジルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7などの3級アミン、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-フェニル-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリプロピルベンジルアンモニウムクロライド、N-メチルピリジニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ（p-ヒドロキシ）フェニルホスフェート、トリ（p-メトキシ）フェニルホスフェートなどのリン酸エステル、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機酸、三フッ化ホウ素、四塩化アルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズなどのルイス酸などが挙げられ、これらは1種または2種以上使用することができる。なかでも、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン酸エステルを使用するのが好ましく、特にアルカリ金属、またはアルカリ土類金属の有機塩を好ましく使用することができる。特に好ましい化合物は、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、

ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、安息香酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムである。

【0 0 2 1】

(d) 触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、ポリエステル 1 0 0 重量部に対して 0. 0 0 1 ~ 1 重量部が好ましく、また 0. 0 1 ~ 0. 1 重量部がより好ましく、さらには 0. 0 3 ~ 0. 1 重量部が最も好ましい。触媒量が 0. 0 0 1 重量部未満では加水分解性の改善が不十分であり、逆に 1 重量部を越えると副反応等による物性低下が無視できなくなる。

【0 0 2 2】

本発明においてポリエステル組成物の機械強度その他の特性を付与するために (e) 耐衝撃改質材を使用することができる。(e) 耐衝撃改質材としては、ポリエステルに対して公知のものを使用することができ、具体的には、天然ゴム、低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレン、耐衝撃改質ポリスチレン、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体などが挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上使用することができる。

【0 0 2 3】

(e) 耐衝撃改質材の添加量はポリエステル 1 0 0 重量部に対し 0. 1 ~ 1 0 0 重量部、特に好ましくは 1 ~ 5 0 重量部である。

【0 0 2 4】

本発明においてポリエステル組成物の機械強度その他の特性を付与するために (f) 充填材を使用することが可能であり、その種類は特に限定されるものではないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填材を使用することができる。具体的には、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維

、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ほう酸アルミウイスキー、窒化ケイ素ウイスキーなどの繊維状、ウイスキー状充填材、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラストナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填材が挙げられ、なかでもガラス繊維が好ましい。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、上記の（f）充填材は2種以上を併用して使用することもできる。なお、本発明に使用する上記の（f）充填材はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。また、ガラス繊維はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

## 【0025】

（f）充填材の添加量はポリエステル100重量部に対し0.1～100重量部、特に好ましくは1～50重量部である。

## 【0026】

本発明のポリエステル組成物に対し、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば難燃剤、核剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離形剤、染料および顔料を含む着色剤などの1種または2種以上を添加することができる。また、他の熱可塑性樹脂（例えばポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネートなど）や熱硬化性樹脂（例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂など）などを少量の割合で含有することもできる

本発明の製造方法は、特に限定されるものではないが、好ましくは（a）ポリエステルの融点以上において、（a）ポリエステル、（b）グリシジルエステル化合物、（c）グリシジルーエーテル化合物、（d）触媒および必要に応じてその

他の添加剤をドライブレンドした後に押出機を用いて溶融混練する方法や、投入口を2カ所有する押出機を用い、スクリー根元側に設置した主投入口から（a）ポリエステル、（b）グリシジルエステル化合物、（d）触媒および必要に応じてその他の添加剤を供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から（c）グリシジルーテル化合物を供給し溶融混合する方法などが挙げられる。

#### 【0027】

なお、得られた組成物は、通常公知の射出成形、押出成形などの任意の方法で成形することができる。

#### 【0028】

本発明のポリエステル組成物においては、耐加水分解性を達成するための第一の要因として、カルボキシル末端基との反応性などの性質が異なる（b）グリシジルエステル化合物と（c）グリシジルーテル化合物に（d）触媒を併用し、（a）ポリエステルに元々存在するカルボキシル末端基を反応により減少させることが重要であると考えられ、その観点から、溶融混練後のポリエステル組成物中のカルボキシル末端基濃度はできる限り低いことが好ましく、 $5\text{ eq/t}$ 以下であることが特に好ましい。さらに、耐加水分解性を達成するための第二の要因として、加水分解により新たに生成するカルボキシル末端基も反応させて増加を抑制することが重要であると考えられ、これら二つの要因により、本発明は達成されたものである。

#### 【0029】

本発明の方法により得られるポリエステル組成物は、耐加水分解性に優れ、さらに溶融時のガス発生量や粘度変化が少ないことを活かして、自動車部品、電気・電子機器部品などの成形材料として広く用いることができ、特に自動車用コネクタ、電気・電子機器用コネクタとして好適である。

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。各特性の測定方法は以下の通りである。

### (1) ガス発生量

溶融混合したペレットを計量した後、熱風乾燥機中に260℃で30分放置した。その後、乾燥機から取り出し、その重量を測定し減少分をガス発生量とした。

### (2) 機械特性

射出成形したASTM-1号ダンベル試験片についてASTM D-638に従い、引張降伏強度、引張破断強度を測定した。

### (3) 耐加水分解性の評価

作製した試験片をプレッシャークッカー試験装置中に温度121℃、相対湿度100%の条件で200時間放置した。その後、装置から取り出し、その引張降伏強度、引張破断強度を上記の方法(2)により測定した。

#### 【0031】

また、カルボキシル末端基濃度は、試験片を $\alpha$ -クレゾール/クロロホルム溶媒に溶解し、エタノール性水酸化カリウムで滴定して測定した。

### (4) 溶融粘度安定性の評価

ASTM D-1238に準じて、メルトインデクサーにより、250℃、荷重1kgでのメルトフローレート(MFR)を5分後、20分後で測定した。

#### 【0032】

[実施例1~7、比較例1~11]

固有粘度0.82dl/gかつカルボキシル末端基濃度36eq/tのPBT100重量部に対して、表1記載の割合でグリシジルエステル化合物、グリシジルーエーテル化合物、その他のエポキシ化合物および触媒をドライブレンドした後、250℃に設定した30mm $\phi$ 二軸スクリー押出機を使用して溶融混合ペレタイズを行った。

#### 【0033】

得られたペレットを250℃に設定したスクリーインライン型射出成形機を使用してASTM-1号ダンベル試験片を金型温度80℃で成形した。

#### 【0034】

各サンプルのガス発生量、溶融粘度安定性、機械特性および耐加水分解性の測



定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

【表1】

実施例	組成		グリシジルエステル化合物		グリシジルエーテル化合物		その他のエポキシ化合物		触媒		ガス発生量		MFR		引張強度		カルボキシル末端濃度	
	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	wt%	g/10min	5分	20分	MPa	MPa	保持率	未処理品
												g/10min		g/10min		MPa	%	eq/t
1	a-1	0.3	b-1	2.2	—	—	—	—	d-1	0.05	0.05	26	22	22	55	52	95	5
2	a-2	0.5	b-2	2.0	—	—	—	—	d-1	0.05	0.05	29	25	25	55	53	96	4
3	a-2	0.5	b-1	2.0	—	—	—	—	d-1	0.05	0.06	31	33	33	55	52	95	4
4	a-2	1.0	b-1	1.5	—	—	—	—	d-1	0.05	0.06	32	35	35	54	50	93	3
5	a-2	1.5	b-1	1.0	—	—	—	—	d-1	0.05	0.07	31	35	35	54	49	91	2
6	a-2	1.5	b-1	1.0	—	—	—	—	d-2	0.05	0.07	31	36	36	54	48	89	2
7	a-3	1.0	b-1	1.5	—	—	—	—	d-1	0.05	0.06	31	36	36	54	50	93	3
比較例	1*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	a-2	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	30	40	40	53	10	19	40
3	a-2	1.0	—	—	—	—	—	—	d-1	0.05	0.06	30	40	40	53	11	21	14
4	a-2	3.0	—	—	—	—	—	—	d-1	0.05	0.05	30	40	40	53	12	23	10
5	—	—	b-1	1.5	—	—	—	—	—	—	0.05	30	36	36	54	13	24	26
6	—	—	b-1	1.5	—	—	—	—	d-1	0.05	0.04	30	27	27	54	14	26	18
7	—	—	b-1	3.0	—	—	—	—	d-1	0.05	0.06	30	24	24	55	19	35	10
8	—	—	—	—	c-1	1.5	—	—	d-1	0.05	0.13	30	23	23	54	18	33	11
9	a-2	1.0	b-1	1.5	—	—	—	—	—	—	0.07	31	39	39	54	25	48	6
10	a-2	1.0	—	—	c-1	1.5	—	—	d-1	0.05	0.15	30	35	35	54	39	72	2
11	—	—	b-1	1.0	c-1	1.5	—	—	d-1	0.05	0.14	30	20	20	55	20	36	10

(注) \*については溶融混合ベレタイズは実施せず、そのまま射出成形に供した。

a-1: テレフタル酸グリシジルエステル

a-2: 安息香酸グリシジルエステル

a-3: パーサディック酸グリシジルエステル

b-1: ビスフェノールA:グリシジルエーテル型エポキシ樹脂

b-2: ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル

c-1: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート

d-1: ステアリン酸ナトリウム

d-2: トリフェニルホスファート

【 0 0 3 6 】

表 1 の結果から明らかなように、本発明のポリエステル組成物は、耐加水分解性に優れ、さらに熔融時のガスの発生や粘度変化が少ない。

【 0 0 3 7 】

[実施例 8 ～ 1 4、比較例 1 2 ～ 2 2]

固有粘度 0. 8 2 d l / g かつカルボキシル末端基濃度 3 6 e q / t の P B T 1 0 0 重量部に対してガラス繊維を 2 0 重量部およびエチレン・アクリル酸エチル共重合体を 5 重量部添加する以外は表 1 に記載の組成で実施例 1 と同様な方法で押出、成形、評価を行った。これらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 2】

【表2】

実施例	組成			グリシジルエーテル化合物			グリシジルエーテル化合物			その他のエポキシ化合物			加減			ガス発生量			MFR			引張強さ			カルボキシ基未処理品			処理品		
	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	wt%	g/10min	g/10min	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa		
9	a-1	0.3	b-1	2.2	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	9	7	100	65	65	65	4	20									
10	a-2	0.5	b-2	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	10	6	100	66	66	2	18										
11	a-2	1.0	b-1	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	11	13	99	58	59	2	17										
12	a-2	1.5	b-1	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	11	14	99	57	58	1	21										
13	a-2	1.5	b-1	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	11	13	99	44	44	1	29										
14	a-3	1.0	b-1	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	11	13	99	50	51	2	19										
15	a-2	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	10	13	98	15	15	37	445										
16	a-2	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	10	13	98	16	16	13	205										
17	—	—	b-1	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.10	11	13	98	16	16	9	166										
18	—	—	b-1	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	10	12	99	17	17	0	65										
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	10	8	99	16	16	24	262										
20	a-2	1.0	b-1	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	10	6	100	17	17	17	178										
21	a-2	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14	10	6	99	20	20	9	85										
22	—	—	b-1	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	10	13	99	32	32	4	60										
比較例	—	—	b-1	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14	10	5	100	38	38	1	32										
	—	—	b-1	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14	10	5	100	19	19	10	88										

a-1 : テレフタル酸ジグリシジルエーテル  
 a-2 : 安息香酸グリシジルエーテル  
 a-3 : パーサフェニック酸グリシジルエーテル  
 b-1 : ビスフェノールAジグリシジルエーテル  
 b-2 : ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル  
 c-1 : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート  
 d-1 : ステアリン酸ナトリウム  
 d-2 : トリアリールホスファート

【 0 0 3 9 】

表 2 の結果から明らかなように、ガラス繊維およびエチレン・アクリル酸エチル共重合体を添加した場合にも、本発明のポリエステル組成物は、耐加水分解性に優れ、さらに溶融時のガスの発生や粘度変化が少ない。

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のポリエステル組成物は、耐加水分解性に優れ、さらに溶融時のガスの発生や粘度変化が少ないため、自動車用コネクタ、電気・電子機器用コネクタなどとして有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐加水分解性に優れ、さらに溶融時のガスの発生や粘度変化が少ない  
ポリエステル組成物を提供する。

【解決手段】 ポリエステルに（c）グリシジルエステル化合物、（c）グリシ  
ジルエーテル化合物および（d）触媒を溶融混練してなることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社